

15This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 07 869 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 04 B 35/00
C 04 B 35/46
C 04 B 35/10
C 04 B 35/18
C 04 B 35/48
G 01 N 27/416

⑳ Aktenzeichen: P 41 07 869.1
㉔ Anmeldetag: 12. 3. 91
㉕ Offenlegungstag: 19. 9. 91

DE 41 07 869 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
12.03.90 JP P 2-60813

⑦1 Anmelder:
NGK Insulators, Ltd., Nagoya, Aichi, JP

⑦4 Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann,
H., Dipl.-Ing.; Grams, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2 Erfinder:
Nanataki, Tsutomu; Shibata, Kazuyoshi, Nagoya,
Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Grüne Keramikplatte für eine poröse Schicht und Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Elements unter Verwendung der grünen Kermaikplatte

⑤7 Eine grüne Keramikplatte wird unter Bildung einer porösen Keramikstruktur gebrannt und wird aus einer Mischung gebildet, die hauptsächlich aus einem bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulver, einem Keramikpulver und einem Bindemittel besteht. Das bei der Anwendung von Hitze verschwindende Pulver hat einen Teilchendurchmesser D_{BET} von mindestens $0,4 \mu\text{m}$ oder eine 50%-Teilchengröße $D_{\text{L}, 50\%}$ von mindestens $0,8 \mu\text{m}$, während das Keramikpulver einen Teilchendurchmesser D_{BET} von $0,02$ bis $0,5 \mu\text{m}$ hat. Der Teilchendurchmesser D_{BET} entspricht dem Durchmesser einer Kugel, der auf der Grundlage eines nach dem BET-Verfahren (Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren) gemessenen Wertes der spezifischen Oberfläche errechnet wird, und die 50%-Teilchengröße $D_{\text{L}, 50\%}$ wird durch ein Laserstreuverfahren bestimmt. Ein Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Elements unter Verwendung einer solchen grünen Keramikplatte ist auch offenbart.

DE 41 07 869 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft im allgemeinen eine grüne Keramikplatte und ein Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Elements unter Verwendung der grünen Keramikplatte. Die Erfindung betrifft insbesondere eine grüne Keramikplatte, die geeigneterweise verwendet wird, um eine Elektrodenschutzschicht für ein elektrochemisches Element herzustellen, das zum Ermitteln oder Feststellen der Konzentration eines vorgegebenen Bestandteils eines zu messenden Gases (nachstehend als Meßgas bezeichnet) eingerichtet ist, und ein Verfahren, das zur Herstellung eines solchen elektrochemischen Elements mit ausgezeichneten Eigenschaften geeignet ist.

Poröse Keramikstrukturen oder -schichten, die eine Vielzahl von miteinander verbundenen Poren aufweisen, sind in ausgedehntem Maße für verschiedene Zwecke verwendet worden. Bei einem Sauerstoffmeßfühler oder einem anderen elektrochemischen Element zum Ermitteln der Konzentration des Sauerstoffs oder eines anderen Bestandteils wird beispielsweise im allgemeinen eine gasdurchlässige poröse Schutzschicht verwendet, um eine Elektrode dagegen zu schützen, daß sie einem Meßgas, z. B. einem Abgas bzw. Auspuffgas, das durch einen Verbrennungsmotor emittiert wird, direkt ausgesetzt wird. Die poröse Schutzschicht wird insbesondere bereitgestellt, um die Elektrode gegen die schädlichen Einflüsse korrodierend wirkender Substanzen wie z. B. Blei, Phosphor, Silicium und Schwefel zu schützen. Wenn die Elektrode diesen korrodierend wirkenden Substanzen ausgesetzt wird, besteht die Neigung, daß bei dem Meßfühler Nachteile wie z. B. eine Änderung des Steuer- bzw. Arbeitspunktes, eine Verminderung des Ausgangssignals und eine Verschlechterung des Betriebsansprechvermögens auftreten. Die Elektrodenschutzschicht dient auch zur Verhinderung des Verdampfens der Bestandteile der Elektrode bei einer erhöhten Betriebstemperatur. Zum Verbessern der Haltbarkeit des Meßfühlers durch Schutz der Elektrode gegen Korrosion und Verdampfung ist es erwünscht, daß die poröse Elektrodenschutzschicht eine große Dicke hat, so daß die Schutzschicht lange Fluiddurchgänge oder -kanäle hat, durch die das Meßgas in Richtung auf die Elektrode hindurchströmt.

Eine solche poröse Keramikschicht oder Keramikstruktur, die zum Schutz einer Elektrode verwendet wird, wird üblicherweise durch Plasmaspritzen eines geeigneten keramischen Werkstoffs wie z. B. Spinell derart gebildet, daß der keramische Werkstoff die Elektrode und/oder ein Substrat wie z. B. einen Festelektrolytkörper, auf dem die Elektrode gebildet ist, bedeckt. Alternativ wird auf einen Festelektrolytkörper oder ein anderes Substrat eine grüne Platte aus einem geeigneten keramischen Werkstoff aufgeschichtet bzw. laminiert, um die auf dem Substrat gebildete Elektrode zu bedecken, und die grüne Platte wird unter Bildung einer porösen Elektrodenschutzschicht gebrannt, die mit dem Substrat zusammenhängt bzw. ein Ganzes bildet. Der aus einer solchen grünen Keramikplatte hergestellten porösen Keramikschicht wird im allgemeinen in einer der folgenden Weisen eine geeignete Porosität gegeben: (1) Die grüne Platte wird derart gebrannt, daß das Sintern des Keramikpulvers ungenügend ist; (2) die grüne Platte enthält eine verhältnismäßig große Bindemittelmenge, und (3) die grüne Platte enthält außer dem Bindemittel einen oder mehr als einen organischen Zusatzstoff, und diese Zusatzstoffe werden entfernt, während die grüne Platte gebrannt wird.

Die durch das Plasmaspritzverfahren gebildete poröse Keramikschicht neigt zu Nachteilen, z. B. dazu, wegen eines Wärmestoßes oder einer Wärmebeanspruchung bzw. Wärmespannung Risse zu bilden oder abzuspringen bzw. abzublattern, und zu einer ungenügenden mechanischen Festigkeit. Ferner ist es im allgemeinen schwierig, das Plasmaspritzverfahren durchzuführen, wenn die gewünschte Dicke der porösen Keramikschicht 100 µm überschreitet.

Auch das gebräuchliche Verfahren des Aufschichtens bzw. Laminierens einer grünen Platte hat einige Nachteile. Beispielsweise zeigt die poröse Keramikschicht, die gemäß dem vorstehend erwähnten Verfahren (1) hergestellt wird, eine ungenügende mechanische Festigkeit des Keramiknetzwerks, weil die Keramikteilchen, die das Keramiknetzwerk bilden, nicht ausreichend gesintert sind. Dieser Nachteil ist besonders schwerwiegend, wenn die poröse Keramikschicht eine hohe Porosität hat. Mit anderen Worten, das vorstehend erwähnte Verfahren ist zur Bildung einer porösen Keramikschicht mit einer verhältnismäßig hohen Porosität nicht geeignet, und dasselbe Verfahren erlaubt keine genaue Steuerung bzw. Einstellung der Porengröße.

Das Verfahren (2), bei dem eine erhöhte Bindemittelmenge verwendet wird, hat ebenfalls mögliche Nachteile. D. h., das Ausmaß der Verwölbung bzw. des Verziehens der gebrannten porösen Keramikplatte nimmt zu, wenn die Bindemittelmenge zunimmt. Ferner besteht die Neigung, daß die Menge des Bindemittels an den Oberflächen der porösen Platte übermäßig hoch ist, was zu einer ungenügenden Verbindung der Keramikteilchen mit denen einer Platte bzw. Schicht führt, mit der die poröse Platte verbunden wird. Außerdem wird die Leichtigkeit der Entfernung des Bindemittels herabgesetzt, wodurch an der Verbindungsgrenzfläche Blasen verursacht werden und der Schichtzusammenhalt verschlechtert wird.

Infolgedessen weist die erhaltene poröse Keramikplatte den Nachteil des Abspringens oder Abblätterns oder ähnliche Mängel auf.

Das vorstehend erwähnte Verfahren (3), bei dem Zusatzstoffe außer dem Bindemittel verwendet werden, hat den Nachteil einer geringen Formbarkeit der grünen Keramikplatte, besonders wenn die grüne Platte eine verhältnismäßig große Dicke hat. Dasselbe Verfahren hat auch den Nachteil, daß bei der grünen Platte Risse oder andere Mängel auftreten, wenn die grüne Platte getrocknet wird. Diese Probleme können zwar durch Erhöhung der Bindemittelmenge gelöst werden, jedoch führt dieser Lösungsweg zu den vorstehend erörterten Nachteilen des Verfahrens (2), d. h., zu einem verschlechterten Zusammenhalt zwischen der porösen Keramikplatte bzw. -schicht und einem Substrat, auf das die poröse Keramikplatte bzw. -schicht aufgeschichtet bzw. laminiert ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine grüne Keramikplatte bereitzustellen, die eine hohe Formbarkeit und einen hohen Schichtzusammenhalt zeigt und eine poröse Keramikschicht mit einer genügenden mechanischen Festigkeit liefert.

Ferner soll durch die Erfindung ein Verfahren bereitgestellt werden, bei dem eine solche grüne Keramikplatte

verwendet wird, um ein elektrochemisches Element, z. B. insbesondere einen Sauerstoffmeßfühler, herzustellen.

Eine erste Ausgestaltung der Erfindung besteht in einer grünen Keramikplatte, die unter Bildung einer porösen Keramikstruktur gebrannt wird und die aus einer Mischung gebildet wird, die hauptsächlich aus einem bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulver, einem Keramikpulver und einem Bindemittel besteht. Das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver hat einen Teilchendurchmesser D_{BET} von mindestens 0,4 μm , während das Keramikpulver einen Teilchendurchmesser D_{BET} von 0,02 bis 0,5 μm hat. Der Teilchendurchmesser D_{BET} entspricht dem Durchmesser einer Kugel, der auf der Grundlage eines nach dem BET-Verfahren (Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren) gemessenen Wertes der spezifischen Oberfläche errechnet wird.

Eine zweite Ausgestaltung der Erfindung besteht in einer grünen Keramikplatte, die unter Bildung einer porösen Keramikstruktur gebrannt wird und die aus einer Mischung gebildet wird, die hauptsächlich aus einem bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulver, einem Keramikpulver und einem Bindemittel besteht. Das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver hat eine 50-%-Teilchengröße $D_{L, 50\%}$ von mindestens 0,8 μm , die durch ein Laserabtastrverfahren bestimmt wird. Das Keramikpulver hat den Teilchendurchmesser D_{BET} von 0,02 bis 0,5 μm .

Die erfindungsgemäße grüne Keramikplatte hat vorzugsweise eine Porosität bzw. ein relatives Porenvolumen von mindestens 5%, so daß die grüne Keramikplatte einen hohen Grad des Schichtzusammenhalts hat, wenn sie auf eine gewünschte Struktur aufgebracht wird.

Eine dritte, eine vierte und eine fünfte Ausgestaltung der Erfindung bestehen in den folgenden Verfahren (a), (b) bzw. (c) zur Herstellung eines elektrochemischen Elements. Das Verfahren (a) weist die folgenden Schritte auf: Bildung mindestens einer ungebrannten Elektrode auf einem ungebrannten Festelektrolytkörper; Aufbringen einer grünen Keramikplatte, wie sie vorstehend beschrieben wurde, auf den ungebrannten Festelektrolytkörper, um eine ungebrannte Schutzschicht zu bilden, die mindestens eine der vorstehend erwähnten mindestens einen ungebrannten Elektrode bedeckt; und Brennen des ungebrannten Festelektrolytkörpers, der vorstehend erwähnten mindestens einen ungebrannten Elektrode und der ungebrannten Schutzschicht, wodurch das elektrochemische Element erhalten wird. Das Verfahren (b) weist die folgenden Schritte auf: Bildung mindestens einer ungebrannten Elektrode auf einem ungebrannten Festelektrolytkörper; gemeinsames Brennen der ungebrannten Elektrode oder Elektroden und des ungebrannten Festelektrolytkörpers; Aufbringen einer grünen Keramikplatte, wie sie vorstehend beschrieben wurde, auf den gebrannten Festelektrolytkörper, um eine ungebrannte Schutzschicht zu bilden, die mindestens eine der vorstehend erwähnten mindestens einen ungebrannten Elektrode bedeckt; und Brennen der ungebrannten Schutzschicht, wodurch das elektrochemische Element erhalten wird. Das Verfahren (c) weist die folgenden Schritte auf: Bildung mindestens einer ungebrannten Elektrode auf einem gebrannten Festelektrolytkörper; Aufbringen einer grünen Keramikplatte, wie sie vorstehend beschrieben wurde, auf den gebrannten Festelektrolytkörper, um eine ungebrannte Schutzschicht zu bilden, die mindestens eine der vorstehend erwähnten mindestens einen ungebrannten Elektrode bedeckt; und gemeinsames Brennen der ungebrannten Elektrode oder Elektroden und der ungebrannten Schutzschicht, wodurch das elektrochemische Element erhalten wird.

Gemäß der vorstehend beschriebenen Erfindung zeigt die grüne Keramikplatte eine verbesserte Formbarkeit und einen verbesserten Schichtzusammenhalt und wird geeigneterweise verwendet, um eine poröse Keramikstruktur mit einer erhöhten mechanischen Festigkeit herzustellen. Die erfindungsgemäße grüne Keramikplatte ermöglicht die Herstellung eines elektrochemischen Elements, dessen Elektrode (Elektroden) durch eine ausreichend dicke poröse Schutzschicht, die durch Brennen der grünen Keramikplatte gebildet wird, in geeigneter Weise geschützt wird (werden). Die poröse Schutzschicht erhöht die Haltbarkeit des elektrochemischen Elements in beträchtlichem Maße.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1 ist eine auseinandergezogene perspektivische Teilansicht, die ein Beispiel eines gemäß der Erfindung hergestellten elektrochemischen Meßfühlers zeigt.

Fig. 2 ist eine Vorderansicht eines Schnittes entlang der Linie 2-2 von Fig. 1.

Fig. 3 und 4 sind graphische Darstellungen, die die Ergebnisse einer Wärmestoßprüfung bzw. einer Phosphorkorrosionsprüfung zeigen, die mit den erfindungsgemäßen Proben und den Vergleichsproben durchgeführt wurden.

Die Mischung für die erfindungsgemäße grüne Keramikplatte enthält als Hauptbestandteile ein Keramikpulver, ein Bindemittel und ein bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver, das bei einer erhöhten Temperatur, z. B. bei der Sintertemperatur des Keramikpulvers, verschwindet. Die Mischung kann ferner Zusatzstoffe wie z. B. ein organisches Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt oder andere Plastifizierungsmittel enthalten. In diesem Fall nimmt jedoch die Formbarkeit der grünen Keramikplatte im allgemeinen mit einer Zunahme der Dicke ab, wie vorstehend erwähnt wurde. Wenn in dem vorstehend erwähnten Fall die Menge des Bindemittels erhöht wird, um die Verschlechterung der Formbarkeit zu vermeiden, wird der Schichtzusammenhalt der grünen Keramikplatte herabgesetzt.

Im Hinblick auf die vorstehenden Ausführungen werden gemäß der Erfindung die Formbarkeit und der Schichtzusammenhalt gleichzeitig verbessert, wodurch eine poröse Keramikstruktur mit einer hohen mechanischen Festigkeit erhalten wird. D. h., die erfindungsgemäße grüne Keramikplatte wird aus einer Mischung gebildet, die ein Keramikpulver und ein bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver mit bestimmten Korngrößen oder Korndurchmessern enthält.

Die Korngröße des Keramikpulvers und des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers wird als ein Durchmesser D_{BET} ausgedrückt, der dem Durchmesser einer Kugel entspricht, der auf der Grundlage einer nach dem BET-Verfahren (Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren) gemessenen spezifischen Oberfläche (nachstehend als "spezifische BET-Oberfläche" bezeichnet) gemäß folgender Gleichung errechnet wird:

$$D_{\text{BET}} (\mu\text{m}) = 6/(\rho \cdot S_{\text{BET}})$$

worin

ρ : wahre Dichte (g/cm^3)

5 S_{BET} : spezifische BET-Oberfläche (m^2/g)

Als Ergebnis umfassender Untersuchungen haben die Erfinder festgestellt, daß die Formbarkeit, der Schichtzusammenhalt und die mechanische Festigkeit einer grünen Keramikplatte oder einer daraus erhaltenen porösen Keramikstruktur in bedeutendem Maße verbessert werden können, wenn in der Mischung für die grüne Keramikplatte ein Keramikpulver, dessen Teilchendurchmesser D_{BET} in dem Bereich von 0,02 bis 0,5 μm liegt, und ein bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver, dessen Teilchendurchmesser D_{BET} mindestens 0,4 μm beträgt, verwendet werden.

Die Erfinder haben auch festgestellt, daß im Fall der Verwendung eines Graphits, eines Kohlenstoffs oder eines anderen flockenförmigen Pulvers als bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver die Neigung besteht, daß der errechnete Teilchendurchmesser D_{BET} kleiner ist als die tatsächliche Teilchengröße des Pulvers. Um dieses Problem zu lösen, haben die Erfinder gefunden, daß die Korngröße eines solchen bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers durch die 50-%-Teilchengröße $D_{\text{L} 50\%}$ korrekt ausgedrückt werden kann, die durch ein Laserstreuverfahren, d. h., unter Anwendung eines Laserstreuungs-Korngrößenanalysiergeräts, bestimmt wird. Die 50-%-Teilchengröße $D_{\text{L} 50\%}$ ist die größte Größe derjenigen Teilchen, die nicht größer als diese Größe, d. h., so groß wie oder kleiner als die 50-%-Teilchengröße, sind und die in einem kumulativen Teilchengrößendiagramm 50% der Gesamtzahl der Teilchen eines Pulvers bilden. Die Erfinder haben auch gefunden, daß die Aufgabe der Erfindung gelöst werden kann, wenn die 50-%-Teilchengröße $D_{\text{L} 50\%}$ des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers wie z. B. Graphit- und Kohlenstoffpulver mindestens 0,8 μm beträgt.

Folglich sollte gemäß der Erfindung das Keramikpulver, das als ein Hauptbestandteil der Mischung für die grüne Keramikplatte verwendet wird, einen Teilchendurchmesser D_{BET} haben, der in dem Bereich von 0,02 μm bis 0,5 μm liegt. Wenn der Teilchendurchmesser des Keramikpulvers kleiner als die Untergrenze von 0,02 μm ist, ist die Formbarkeit der grünen Keramikplatte verschlechtert. Wenn der Teilchendurchmesser des Keramikpulvers größer als die Obergrenze von 0,5 μm ist, ist die Sinterung der Keramikteilchen an ihrer Verbindungsgrenzfläche nicht ausreichend, was dazu führt, daß die aus dieser grünen Keramikplatte erhaltene poröse Keramikstruktur eine verminderte mechanische Festigkeit hat. Das Keramikpulver, das gemäß der Erfindung verwendet wird, kann im wesentlichen aus Aluminiumoxid, Spinell, Cordierit oder Titandioxid oder aus einer festen Lösung von partiell oder vollständig stabilisiertem Zirkoniumdioxid und Yttrium(III)-oxid bzw. Yttererde, Calciumoxid oder Ytterbium(III)-oxid bzw. Ytterbinerde bestehen. Alternativ kann das Keramikpulver hauptsächlich aus solch einer festen Lösung oder aus einer Mischung von zwei oder mehr als zwei der vorstehend angegebenen Arten von Keramikpulver bestehen. Dem Keramikpulver kann nötigenfalls ein oder mehr als ein geeignetes Sinterhilfsmittel wie z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , Kaolin und Ton in einer Menge von 30 Masse% oder weniger zugesetzt werden. Im einzelnen wird als Keramikpulver vorzugsweise Aluminiumoxid und mit Yttrium(III)-oxid bzw. Yttererde dotiertes Zirkoniumdioxid verwendet. Insbesondere besteht das Keramikpulver vorzugsweise hauptsächlich aus partiell stabilisiertem Zirkoniumdioxid, dessen Hauptkristallphase kubisch ist, oder aus vollständig stabilisiertem Zirkoniumdioxid mit einer kubischen Kristallphase.

Das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver, das zusätzlich zu dem Keramikpulver als ein anderer wichtiger Bestandteil verwendet wird, besteht aus einem organischen oder anorganischen Pulver, das bei einer Sintertemperatur sublimiert oder thermisch zersetzt oder ausgebrannt wird. Folglich wird durch Brennen der grünen Keramikplatte, die solch ein bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver enthält, eine poröse Keramikplatte oder -struktur erhalten, die eine Vielzahl von miteinander verbundenen Poren oder Kanälen aufweist.

Um mit einer verhältnismäßig geringen Bindemittelmenge einen hohen Grad der Formbarkeit und des Schichtzusammenhalts zu gewährleisten, ist es notwendig, daß das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver einen Teilchendurchmesser D_{BET} von mindestens 0,4 μm und vorzugsweise mindestens 1 μm oder eine 50-%-Teilchengröße $D_{\text{L} 50\%}$ von mindestens 0,8 μm und vorzugsweise mindestens 2 μm hat. Es wird angemerkt, daß, wenn der Teilchendurchmesser D_{BET} oder die 50-%-Teilchengröße $D_{\text{L} 50\%}$ übermäßig groß ist, die erhaltene poröse Keramikstruktur übermäßig große Poren oder Kanäle aufweist, was dazu führt, daß die Funktion der porösen Keramikstruktur als Schicht, die dazu dient, eine Elektrode eines elektrochemischen Elements dagegen zu schützen, daß sie korrodierend wirkenden Substanzen ausgesetzt wird, vermindert wird. Ferner hat ein übermäßig großer Teilchendurchmesser oder eine übermäßig große Teilchengröße des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers zur Folge, daß die mechanische Festigkeit der erhaltenen porösen Keramikstruktur vermindert wird. In dieser Hinsicht ist es erwünscht, daß der Teilchendurchmesser D_{BET} oder die 50-%-Teilchengröße $D_{\text{L} 50\%}$ höchstens 100 μm beträgt. Es ist jedoch möglich, ein bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver zu verwenden, dessen Teilchendurchmesser D_{BET} oder dessen 50-%-Teilchengröße $D_{\text{L} 50\%}$ 100 μm überschreitet, wenn die Mischung für die grüne Keramikplatte beim Vermischen der Bestandteile zur Erzeugung einer Aufschlämmung gemahlen, zerquetscht, zerkleinert oder zerrieben wird, um die Teilchengröße in der Mischung herabzusetzen.

Das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver kann aus organischen Pulvern wie z. B. Stärke, Zucker, Theobromin und N,N-Diphenylamid bzw. -amin und aus anorganischen Pulvern wie z. B. Kohlenstoff und Graphit ausgewählt werden. Die Mischung der grünen Keramikplatte enthält im allgemeinen 20 bis 80 Volumen%, vorzugsweise 30 bis 70 Volumen%, des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers, bezogen auf die Gesamtmenge von Keramikpulver und bei Anwendung von Hitze verschwindendem Pulver.

Das Bindemittel wird zusätzlich zu dem Keramikpulver und dem bei Anwendung bzw. Zuführung von Hitze verschwindenden Pulver als weiterer Hauptbestandteil der Mischung für die grüne Keramikplatte verwendet. Als Bindemittel kann ein geeignetes bekanntes Formhilfsmittel verwendet werden. Das Bindemittel wird beispielsweise aus der Gruppe ausgewählt, zu der Bindemittel wie z. B. Ethylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyacrylat und Polymethacrylat und andere Kunstharzbindemittel gehören. In Abhängigkeit von den besonderen Bindemitteln, die verwendet werden, kann die Mischung ferner geeignete Plastifizierungsmittel wie z. B. Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Diethylenglykol und Dibutylsebacat enthalten. Das Bindemittel und das Plastifizierungsmittel werden im allgemeinen in einer Gesamtmenge von 5 bis 40 Massteilen je 100 Massteile der Gesamtmenge des Keramikpulvers und des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers zugesetzt.

Wenn zur Herstellung der grünen Keramikplatte eine Aufschlammung bzw. ein Schlicker erzeugt wird, wird die Mischung, die hauptsächlich aus dem Keramikpulver, dem bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulver und dem Bindemittel, die vorstehend beschrieben worden sind, besteht, mit einem Lösungsmittel oder einer Lösungsmittelmischung, die in Abhängigkeit von den besonderen Bindemitteln und Plastifizierungsmitteln ausgewählt wird, vermischt. Zu Beispielen für die Lösungsmittel, die für die Aufschlammung geeigneterweise verwendet werden, gehören: ein Alkohol wie z. B. Ethanol, 2-Propanol und 1-Butanol; ein aromatischer Kohlenwasserstoff wie z. B. Toluol und Xylol; ein halogenerter Kohlenwasserstoff wie z. B. Trichlorethylen und Tetrachlorethylen; Acetat; Carbitol (Diethylenglykolmonoethylether); ein Keton wie z. B. Aceton und Methylcethylketon; Terpeneol und Wasser. Die Viskosität der Aufschlammung wird durch die Menge des Lösungsmittels eingestellt. Es wird bemerkt, daß das (die) Lösungsmittel das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver nicht auflösen sollte(n).

Unter Verwendung der auf diese Weise hergestellten Aufschlammung wird durch ein geeignetes Verfahren wie z. B. ein Rakelmesser- bzw. Rakelauftragverfahren oder ein Kalandervalzenverfahren eine grüne Keramikplatte gebildet, die eine gewünschte Dicke hat. Die gebildete grüne Keramikplatte wird bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet oder bei einer erhöhten Temperatur zwangsgetrocknet. Die grüne Keramikplatte hat im allgemeinen eine Dicke von 100 bis 3000 µm und vorzugsweise von 400 bis 1500 µm. Es ist erwünscht, daß die Porosität bzw. das relative Porenvolumen der grünen Keramikplatte mindestens 5% und vorzugsweise mindestens 10% beträgt, damit ein hoher Schichtzusammenhalt gewährleistet ist. Die maximale Porosität der grünen Keramikplatte beträgt vorzugsweise 50%, weil die Festigkeit der grünen Keramikplatte für eine geeignete Handhabung zu niedrig ist und die mechanische Festigkeit der durch Brennen der grünen Keramikplatte erhaltenen porösen Keramikstruktur ungenügend ist, wenn die Porosität der grünen Keramikplatte 30% überschreitet. Die Porosität der grünen Keramikplatte wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \text{Porosität (\%)} &= \left[1 - \frac{1}{V} \cdot \sum_{\text{Komponente}} v \right] \times 100 \\ &= \left[1 - \frac{GD}{Ws} \cdot \sum_{\text{Komponente}} v \right] \times 100 \\ &= \left[1 - \frac{GD}{Ws} \left[\frac{Wc}{\rho c} + \frac{We}{\rho e} + \frac{Wb}{\rho b} + \frac{Wp}{\rho p} \right] \right] \times 100, \end{aligned}$$

worin

V: Volumen der grünen Platte

v: Volumen jeder Komponente der grünen Platte

GD: scheinbare Dichte der grünen Platte

Ws: Masse der grünen Platte

Wc: Masse des Keramikpulvers

We: Masse des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers

Wb: Masse des Bindemittels

Wp: Masse des Plastifizierungsmittels

pc: Dichte des Keramikpulvers

pe: Dichte des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers

pb: Dichte des Bindemittels

pp: Dichte des Plastifizierungsmittels

Um eine poröse Keramikstruktur herzustellen, wird die grüne Keramikplatte in der bekannten Weise in der Atmosphäre oder in einer oxidierenden, reduzierenden oder inerten Atmosphäre gebrannt. Beim Brennprozeß wird das in der grünen Keramikplatte enthaltene Keramikpulver gesintert, während gleichzeitig das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver und das Bindemittel (und das Plastifizierungsmittel) ausgebrannt werden. Auf diese Weise wird eine poröse Keramikstruktur erhalten, die eine Vielzahl von miteinander in Verbindung stehenden Poren oder Kanälen aufweist. Die auf diese Weise hergestellte poröse Keramikstruktur hat im allgemeinen ein relatives Porenvolumen offener Poren von 20 bis 80% und vorzugsweise 30 bis 60%. Dieses relative Porenvolumen offener Poren kann leicht gesteuert werden, indem die Menge des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers und der Teilchendurchmesser D_{BET} oder die 50-%-Teilchengröße D_L 50% des Keramikpulvers und des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers eingestellt werden.

Die auf diese Weise hergestellte poröse Keramikstruktur hat eine verbesserte mechanische Festigkeit und findet verschiedene Anwendungen. Die poröse Keramikstruktur kann z. B. geeigneterweise als Keramikfilter,

als Trennplatte oder Trennwand bzw. Membran in einer Brennstoffzelle und als poröse Schicht zum Schutz einer Elektrode eines Sauerstoffmeßfühlers oder eines anderen elektrochemischen Elements verwendet werden.

Fig. 1 und 2 zeigen ein Beispiel für den grundlegenden Aufbau eines solchen elektrochemischen Elements in Form eines Sauerstoffmeßfühlers mit einer porösen Elektrodenschuttschicht.

In diesen Figuren bezeichnet die Bezugszahl 10 einen Festelektrolytkörper, der Sauerstoffionenleitfähigkeit zeigt. Auf den entgegengesetzten Hauptoberflächen des Festelektrolytkörpers 10 sind eine Meßelektrode 12 und eine Vergleichselektrode 14 gebildet. Auf der Hauptoberfläche des Festelektrolytkörpers 10, auf der die Vergleichselektrode 14 gebildet ist, sind ein Vergleichsgaseinlaß-Abstandshalter 18 und eine Dichtungsschicht 20 derart gebildet, daß der Abstandshalter 18 zwischen dem Festelektrolytkörper 10 und der Dichtungsschicht 20 angeordnet ist. Der Abstandshalter 18 hat eine längliche, rechteckförmige Öffnung, und er wirkt derart mit dem Festelektrolytkörper 10 und mit der Dichtungsschicht 20 zusammen, daß ein Gaseinlaßdurchgang 16 für die Verbindung der Vergleichselektrode 14 mit einem Vergleichsgas wie z. B. der Umgebungsluft abgegrenzt wird. Die Hauptoberfläche des Festelektrolytkörpers 10, auf der die Meßelektrode 12 gebildet ist, ist durch eine poröse Elektrodenschuttschicht 22 bedeckt, die aus einer gemäß dem Prinzip der Erfindung erzeugten grünen Keramikplatte hergestellt worden ist. Der Sauerstoffmeßfühler hat demnach eine Laminat- bzw. Schichtstruktur. Der Festelektrolytkörper 10, die Meßelektrode 12, die Vergleichselektrode 14, der Abstandshalter 18 und die Dichtungsschicht 20 sind aus geeigneten Materialien, die den Fachleuten bekannt sind, gebildet.

Beim Betrieb des so aufgebauten Sauerstoffmeßfühlers wird ein Meßgas wie z. B. ein Abgas bzw. Auspuffgas, das aus einem Verbrennungsmotor ausströmt, durch die Elektrodenschuttschicht 22 hindurch mit der Meßelektrode 12 in Berührung gebracht, während die Vergleichselektrode 14 der Umgebungsluft oder einem anderen Vergleichsgas, das eine bekannte Sauerstoffkonzentration hat, ausgesetzt wird. Zwischen der Meßelektrode 12 und der Vergleichselektrode 14 wird nach dem Prinzip einer Sauerstoffkonzentrationszelle auf der Grundlage einer Differenz in der Sauerstoffkonzentration zwischen den Atmosphären, die die zwei Elektroden 12 und 14 berühren oder mit diesen in Verbindung stehen, eine elektromotorische Kraft induziert, die als Ausgangssignal des Meßfühlers angewandt wird, das die Sauerstoffkonzentration des Meßgases wiedergibt.

Da die Meßelektrode 12, die dem Meßgas ausgesetzt ist, durch die aus einer erfindungsgemäßen grünen Keramikplatte hergestellte poröse Schutzschicht 22 bedeckt ist, ist die Elektrode 12 wirksam dagegen geschützt, daß sie den korrodierend wirkenden Substanzen ausgesetzt wird, die in dem Meßgas vorhanden sind. Insbesondere kann die Meßelektrode 12 wegen der ausgezeichneten Formbarkeit und der hohen Laminierqualität der grünen Keramikplatte mit einer beträchtlich größeren Dicke gebildet werden. Folglich kann die Länge der kleinen Kanäle, die durch die aus der grünen Platte gebildete Schutzschicht 22 hindurch gebildet sind, vergrößert werden, so daß die korrodierend wirkenden Substanzen, die von dem Meßgas, das durch die kleinen Kanäle hindurchströmt, getragen werden, durch Adsorption oder Abscheidung an den Oberflächen der Wände, die die kleinen Kanäle abgrenzen, vollständig daran gehindert werden, die Elektrode 12 zu erreichen. Die Meßelektrode 12 wird infolgedessen gegen eine Verschlechterung durch solche korrodierend wirkende Substanzen vollkommen geschützt, so daß die aus einer solchen Verschlechterung resultierenden Nachteile einer Änderung der Steuer- bzw. Arbeitspunkte des Meßfühlers, einer Verminderung des Ausgangssignals des Meßfühlers und einer Verschlechterung des Ansprechvermögens des Meßfühlers nicht auftreten. Der Meßfühler hat folglich eine in bedeutendem Maße verbesserte Haltbarkeit oder Lebenserwartung.

Bei der Herstellung eines in der vorstehend beschriebenen Weise aufgebauten Sauerstoffmeßfühlers wird auf einen ungebrannten Festelektrolytkörper (10), der eine Dicke von etwa 100 µm bis 1 mm hat und aus einem bekannten Festelektrolytmaterial gebildet ist, durch ein geeignetes bekanntes Verfahren ein ungebranntes Material für die Elektroden 12, 14 aufgebracht. Das Material für die Elektroden 12, 14 ist bekannt, beispielsweise ein elektrisch leitendes Metall wie z. B. Platin, Palladium oder Rhodium oder eine cermetbildende Mischung aus einem solchen elektrisch leitenden Metall und einem Keramikpulver wie z. B. Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid. Die Art und Weise, in der das Elektrodenmaterial aufgebracht wird, wird aus den bekannten Verfahren wie z. B. Siebdruck, Übertragung bzw. Abziehen, Sprühen bzw. Spritzen und Beschichten bzw. Auftragen ausgewählt. Das aufgebrachte Elektrodenmaterial kann eine Dicke von 3 µm bis 30 µm haben. Dann wird auf einer der entgegengesetzten Hauptoberflächen des ungebrannten Festelektrolytkörpers (10) ein ungebranntes Material für die Elektrodenschuttschicht 22, d. h., eine erfindungsgemäße grüne Keramikplatte, gebildet. Bei dieser Ausführungsform wird die grüne Keramikplatte derart gebildet, daß sie mindestens die ungebrannte Meßelektrode (12) bedeckt. Ferner werden auf der anderen Hauptoberfläche des ungebrannten Festelektrolytkörpers (10) unter Verwendung eines bekannten Materials, das dem Material des Festelektrolytkörpers 10 im allgemeinen ähnlich ist, ungebrannte Schichten für den Vergleichsgaseinlaß-Abstandshalter 18 und die Dichtungsschicht 20 gebildet. Die ungebrannten Schichten für den Festelektrolytkörper 10, für die Elektroden 12, 14, für die Elektrodenschuttschicht 22, für den Abstandshalter 18 und für die Dichtungsschicht 20 werden gemeinsam gebrannt, wodurch eine gebrannte Schichtstruktur in Form des Sauerstoffmeßfühlers hergestellt wird.

Derselbe Sauerstoffmeßfühler kann in einer alternativen Weise hergestellt werden, wie nachstehend beschrieben wird. D. h., die ungebrannten Schichten für den Festelektrolytkörper 10 und die Elektroden 12, 14 und nötigenfalls die ungebrannten Schichten für den Abstandshalter 18 und die Dichtungsschicht 20 werden zuerst gebrannt, wodurch eine gebrannte Struktur erhalten wird. Dann wird die grüne Keramikplatte für die Elektrodenschuttschicht 22 derart gebildet, daß sie die gebrannte Meßelektrode 12 bedeckt, und gebrannt, um die Elektrodenschuttschicht 22 zu bilden. Bei einem weiteren alternativen Verfahren zur Herstellung des Sauerstoffmeßfühlers werden auf dem ungebrannten Festelektrolytkörper (10) die ungebrannten Schichten für die Vergleichselektrode 14, für den Abstandshalter 18 und für die Dichtungsschicht 20 gebildet. Nachdem die erhaltene ungebrannte Struktur gebrannt worden ist, werden auf der gebrannten Struktur die ungebrannte Schicht für die Meßelektrode 12 und die grüne Keramikplatte für die Schutzschicht 22 gebildet, und die ungebrannte Elektrodenschicht (12) und die grüne Platte (22) werden gebrannt.

Der Sauerstoffmeßfühler kann auch folgendermaßen hergestellt werden. Anfänglich werden auf dem gebrannten Festelektrolytkörper 10 die ungebrannten Elektroden (12, 14) gebildet, und die grüne Keramikplatte für die Schutzschicht 22 wird derart gebildet, daß sie die ungebrannte Meßelektrode (12) bedeckt. Ferner werden auf dem gebrannten Festelektrolytkörper 10 der ungebrannte Abstandshalter (18) und die ungebrannte Dichtungsschicht (20) gebildet. Dann werden die ungebrannten Schichten (12, 14, 18, 20, 22) gemeinsam gebrannt, um den Sauerstoffmeßfühler herzustellen. Bei dem vorliegenden Verfahren können zur Bildung der ungebrannten Elektroden (12, 14) auf dem gebrannten Festelektrolytkörper 10 die Zerstäubung, das stromlose Galvanisieren oder die Vakuumverdampfung sowie die vorstehend beschriebenen Verfahren angewandt werden. Wenn die Zerstäubung, das stromlose Galvanisieren oder die Vakuumverdampfung durchgeführt wird, können die ungebrannten Elektroden (12, 14) mit einer Dicke von etwa 0,3 bis 5 µm gebildet werden.

Zur Verbesserung der Integrität bzw. des Zusammenhalts zwischen der Elektrodenschutzschicht 22 und dem Festelektrolytkörper 10 ist es erwünscht, daß der Wärmeausdehnungskoeffizient der in dem erfindungsgemäßen Sauerstoffmeßfühler gebildeten Elektrodenschutzschicht 22 im wesentlichen denselben Wert wie der Wärmeausdehnungskoeffizient des Festelektrolytkörpers 10, der als Substrat für die Schicht 22 dient, oder einen in dessen Nähe liegenden Wert hat. Zu diesem Zweck ist das Keramikpulver für die grüne Keramikplatte, die zur Herstellung der Elektrodenschutzschicht 22 dient, vorzugsweise dasselbe wie das Material für den Festelektrolytkörper 10. Die Elektrodenschutzschicht 22 wird insbesondere aus einem vollständig stabilisierten Zirkoniumdioxid gebildet, das hauptsächlich aus einer kubischen Kristallphase besteht, während der Festelektrolytkörper 10 aus einem partiell stabilisierten Zirkoniumdioxid gebildet wird. In diesem Fall sind die Hitzebeständigkeit der Schutzschicht 22 und die Festigkeit des Festelektrolytkörpers 10 verträglich und sind beide verbessert.

Während durch die Verwendung des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers, das bei einer erhöhten Temperatur verschwindet, in der porösen Elektrodenschutzschicht 22 oder durch diese hindurch verhältnismäßig große Poren oder Kanäle gebildet werden, ist es vorteilhaft, zusätzlich zu solchen verhältnismäßig großen Poren oder Kanälen kleinere Poren oder Kanäle zu bilden, indem die grüne Keramikplatte für die Schutzschicht 22 aus einer Mischung gebildet wird, die einen niedrigeren Grad der Sinterfähigkeit hat als das Material des Festelektrolytkörpers 10. In diesem Fall werden durch gemeinsames Brennen der ungebrannten Schutzschicht (22) und des ungebrannten Festelektrolytkörpers (10) die verhältnismäßig großen Poren und die verhältnismäßig kleinen Poren gebildet.

Die Schutzschicht 22 kann statt aus einer einzigen Schicht aus mindestens zwei bzw. einer Vielzahl von Unterschichten bestehen. Ferner kann zwischen der Schicht 22 und der Meßelektrode 12 eine zweite poröse Schicht angeordnet sein, deren Porosität und Porengröße von denen der Schutzschicht 22 verschieden sind. Die Porosität der zweiten Schutzschicht kann höher oder niedriger sein als die Porosität der Schutzschicht 22 der Erfindung.

Die Erfindung ist zwar für den Fall ihrer Anwendung auf einen Sauerstoffmeßfühler mit einer typischen grundlegenden baulichen Anordnung als elektrochemisches Element beschrieben worden, jedoch versteht sich, daß das Prinzip der Erfindung gleichermaßen auf die anderen Arten bekannter Sauerstoffmeßfühler mit unterschiedlichen baulichen Anordnungen und auf die anderen elektrochemischen Elemente angewandt werden kann.

Das elektrochemische Element, zu dessen Herstellung die erfindungsgemäße grüne Keramikplatte verwendet wird, kann beispielsweise mit einer geeigneten Heizeinrichtung zum Aufrechterhalten einer optimalen Betriebstemperatur des Elementes ausgestattet sein. In diesem Fall kann die Heizeinrichtung entweder in dem elektrochemischen Element eingebaut oder untergebracht oder ein separates Heizelement sein, das an dem elektrochemischen Element angebracht ist.

Der in Fig. 1 und 2 veranschaulichte Sauerstoffmeßfühler hat zwar einen im allgemeinen länglichen, planaren Aufbau, jedoch kann die Erfindung auf ein elektrochemisches Element angewandt werden, das einen anderen Aufbau oder eine andere Gestalt hat, beispielsweise eine rohrförmige oder eine zylindrische Gestalt, wie sie auf dem Fachgebiet bekannt sind. Der veranschaulichte Sauerstoffmeßfühler weist nur eine einzige elektrochemische Zelle auf, die aus dem Festelektrolytkörper 10 und aus den zwei Elektroden 12, 14 besteht. Die Erfindung ist jedoch auf einen elektrochemischen Meßfühler anwendbar, der mehr als eine elektrochemische Zelle aufweist, beispielsweise eine elektrochemische Sauerstoff-Pumpzelle und eine elektrochemische Sauerstoff-Meßzelle, wie es in der EP-A1 01 44 185, die zu der JP-OS 6 01 08 745 der ungeprüften JP-Patentanmeldung 58-2 18 399 korrespondiert, offenbart ist.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung werden nachstehend einige derzeit bevorzugte Beispiele der Erfindung beschrieben.

Beispiel 1

In eine Topfmühle, bei der Zirkoniumdioxidkugeln (Durchmesser: 10 mm) verwendet wurden, wurden 75 Masseteile partiell stabilisiertes Zirkoniumdioxidpulver (ZrO_2 -Pulver), 25 Masseteile Theobrominpulver, 10 Masseteile Polyvinylbutyralharz, 6 Masseteile Dibutylphthalat und 90 Masseteile einer Lösungsmittelmischung aus Toluol und 2-Propanol eingeführt. Die eingeführten Materialien wurden in der Mühle 10 h lang vermischt, und die Mischung wurde durch ein Sieb hindurchgehen gelassen, wodurch eine Aufschlämmung mit einer Viskosität von 20,0 Pa · s hergestellt wurde. Das Zirkoniumdioxidpulver hatte einen Teilchendurchmesser DBT von 0,08 µm und bestand aus 93 Mol% ZrO_2 , 7 Mol% Y_2O_3 und 0,5 Masse% Ton. Das Zirkoniumdioxidpulver hatte eine Dichte ρ_c von 6 g/cm³. Das Theobrominpulver hatte einen Teilchendurchmesser DBT von 4 µm und eine Dichte ρ_c von 1,4 g/cm³. Das Polyvinylbutyralharz und das Dibutylphthalat hatten Dichten ρ_b , ρ_p von etwa 1 g/cm³. Die Lösungsmittelmischung bestand aus 1 Masseteil Toluol und 1 Masseteil 2-Propanol.

Unter Verwendung der erhaltenen Aufschlämmung wurde durch ein Rakelmesser- bzw. Rakelauftragverfahren eine erfindungsgemäße grüne ZrO_2 -Platte (grüne Keramikplatte) gebildet. Dann wurde die grüne Platte 2 h

lang bei 100°C getrocknet; ihre Dicke betrug nach dem Trocknen 600 µm. Die gebildete grüne Zirkoniumdioxidplatte hatte eine scheinbare Dichte GD (Gründichte) von 2,12 g/cm³ und eine nach der vorstehend angegebenen Gleichung berechnete Porosität von 15%.

Die getrocknete grüne ZrO₂-Platte wurde 2 h lang bei 1400°C in der Atmosphäre gebrannt, wodurch eine poröse Keramikplatte hergestellt wurde. Die Keramikplatte hatte ein relatives Porenvolumen offener Poren von 55% und zeigte eine hohe mechanische Festigkeit, und das Ausmaß der bei der Keramikplatte durch das Brennen hervorgerufenen Verwölbung war gering.

Beispiel 2

In eine Topfmühle, bei der Aluminiumoxidkugeln (Durchmesser: 10 mm) verwendet wurden, wurden 80 Masseteile Aluminiumoxidpulver (Al₂O₃-Pulver) (Dichte pc = 4 g/cm³), 20 Masseteile Stärkepulver (Dichte pe = 1,4 g/cm³), 12 Masseteile Polybutylmethacrylat (Dichte pb = etwa 1 g/cm³), 4 Masseteile Dioctylphthalat (Dichte pp = etwa 1 g/cm³) und 70 Masseteile Toluol eingeführt. Die eingeführten Materialien wurden in der Mühle 10 h lang vermischt, und die Mischung wurde durch ein Sieb hindurchgehen gelassen, wodurch eine Aufschlämmung mit einer Viskosität von 10,0 Pa × s hergestellt wurde. Das Aluminiumoxidpulver hatte einen Teilchendurchmesser DBET von 0,1 µm und eine Reinheit von mindestens 99,9%. Das Stärkepulver hatte einen Teilchendurchmesser DBET von 3 µm.

Unter Verwendung der erhaltenen Aufschlämmung wurde durch ein Rakelmesser- bzw. Rakelauftragverfahren eine erfindungsgemäße grüne Aluminiumoxidplatte (grüne Keramikplatte) gebildet. Dann wurde die grüne Aluminiumoxidplatte 3 h lang bei 100°C getrocknet; ihre Dicke betrug nach dem Trocknen 1 mm. Die gebildete grüne Aluminiumoxidplatte hatte eine scheinbare Dichte GD von 1,96 g/cm³ und eine Porosität von 15%.

Die getrocknete grüne Keramikplatte wurde 2 h lang bei 1400°C in der Atmosphäre gebrannt, wodurch eine poröse Keramikplatte hergestellt wurde. Die Keramikplatte hatte ein relatives Porenvolumen offener Poren von 40% und zeigte eine hohe mechanische Festigkeit, und das Ausmaß der bei der Keramikplatte durch das Brennen hervorgerufenen Verwölbung war gering.

Beispiel 3

In dieselbe Topfmühle, die in Beispiel 1 angewandt wurde, wurden 70 Masseteile vollständig stabilisiertes Zirkoniumdioxidpulver (ZrO₂-Pulver) (Dichte pc = 6 g/cm³), 30 Masseteile Graphitpulver (Dichte pe = 2,2 g/cm³), 13 Masseteile Polyvinylbutyralharz (Dichte pb = 1 g/cm³), 6 Masseteile Dibutylphthalat (Dichte pp = 1 g/cm³) und 110 Masseteile einer Lösungsmittelmischung aus Toluol und Ethanol eingeführt. Die eingeführten Materialien wurden in der Mühle 10 h lang vermischt, und die Mischung wurde durch ein Sieb hindurchgehen gelassen, wodurch eine Aufschlämmung mit einer Viskosität von 5,0 Pa × s hergestellt wurde. Das Zirkoniumdioxidpulver hatte einen Teilchendurchmesser DBET von 0,04 µm und bestand aus 92 Mol% ZrO₂, 8 Mol% Y₂O₃ und 1 Masse% Kaolin. Das Graphitpulver hatte eine 50%-Teilchengröße DL: 50% von 2 µm.

Unter Verwendung der erhaltenen Aufschlämmung wurde durch ein Rakelmesser- bzw. Rakelauftragverfahren eine erfindungsgemäße grüne Zirkoniumdioxidplatte (grüne Keramikplatte) gebildet. Dann wurde die grüne Platte 1 h lang bei 100°C getrocknet; ihre Dicke betrug nach dem Trocknen 400 µm. Die gebildete grüne Zirkoniumdioxidplatte hatte eine scheinbare Dichte GD von 1,95 g/cm³ und eine nach der vorstehend angegebenen Gleichung berechnete Porosität von 27%.

Die getrocknete grüne Keramikplatte wurde 2 h lang bei 1400°C in der Atmosphäre gebrannt, wodurch eine poröse Keramikplatte hergestellt wurde. Die Keramikplatte hatte ein relatives Porenvolumen offener Poren von 50% und zeigte eine hohe mechanische Festigkeit, und das Ausmaß der bei der Keramikplatte durch das Brennen hervorgerufenen Verwölbung war gering.

Beispiel 4

Grüne Keramikplatten mit einer Dicke von 500 µm wurden als Proben Nr. 1 bis 7 in derselben Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei die folgenden Bestandteile verwendet wurden: ein Zirkoniumdioxidpulver (ZrO₂-Pulver) (pc = 6 g/cm³), das 7 Mol% Y₂O₃ enthielt, als Keramikpulver; Theobromin (pe = 1,4 g/cm³) als bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver; Polybutylmethacrylat (pb = etwa 1 g/cm³) als Bindemittel und Dioctylphthalat (pp = etwa 1 g/cm³) als Plastifizierungsmittel. Tabelle 1 zeigt den Teilchendurchmesser DBET des Keramikpulvers jeder Probe und den Gehalt (Masseteile) der Bestandteile jeder Probe.

Bei den hergestellten Proben wurden die Formbarkeit, die scheinbare Dichte (GD) und die Porosität (%) bewertet oder gemessen. Die Ergebnisse der Bewertung und die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die grünen Probenplatten wurden jeweils mit grünen ZrO₂-Festelektrolytplatten 2 h lang in der Atmosphäre bei 1350°C gebrannt, und bei den erhaltenen porösen Platten wurden der Schichtzusammenhalt mit der Festelektrolytplatte, das Auftreten einer Verwölbung nach dem Sintern, das relative Porenvolumen offener Poren und die mechanische Festigkeit bewertet oder gemessen. Die Ergebnisse der Bewertung und die Meßergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

	Probe Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	
Keramikpulver*)								5
DBET (µm)	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	1,0	
Masseanteile	75	75	75	75	75	100	100	10
Bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver								
DBET (µm)	20	5	1	0,3	0,3	—	—	
Masseanteile	25	25	25	25	25	—	—	
Bindemittel								15
Masseanteile	10	10	10	10	15	30	7	
Plastifizierungsmittel								
Masseanteile	4	4	4	4	6	12	3	

*) Die Keramikpulver der Proben Nr. 1 bis 6 enthielten 0,5 Masse-% Ton.

Tabelle 2

	Probe Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	
Formbarkeit	gut	gut	gut	schlecht (*1)	gut	gut (*2)	gut	25
Dichte GD (g/cm ³)	2,25	2,18	2,05	—	2,26	2,42	3,55	30
Porosität (%)	11	15	20	—	4	0	14	
Relatives Porenvolumen offener Poren (%)	59	55	53	—	45	42	20	
Verwölbung nach dem Sintern?	nein	nein	nein	—	nein	ja	nein	35
Mechanische Festigkeit	hoch	hoch	hoch	—	hoch	niedrig	niedrig	
Schichtzusammenhalt	gut	gut	gut	—	schlecht (*3)	schlecht (*3)	gut	

*1: Die Probe bildete Risse.

*2: Die zum Trocknen der Probe benötigte Zeit war länger als bei den anderen Proben.

*3: Die gebrannte Keramikplatte blätterte von dem Festelektrolytkörper ab.

Aus Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß die Proben Nr. 1 bis 3, bei denen Keramikpulver, deren Teilchendurchmesser DBET in dem Bereich von 0,02 bis 0,5 µm lag, und bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver, deren Teilchendurchmesser DBET mindestens 0,4 µm betrug, verwendet wurden, hinsichtlich der Formbarkeit der grünen Keramikplatten, des Schichtzusammenhalts zwischen der gebrannten porösen Platte und der gebrannten Festelektrolytplatte und des Fehlens einer Verwölbung nach dem Sintern und der mechanischen Festigkeit der porösen Platte ausgezeichnete Ergebnisse zeigten. Andererseits zeigte die Probe Nr. 4, bei der der Teilchendurchmesser DBET des bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulvers weniger als 0,4 µm betrug, eine schlechte Formbarkeit, und die Probe Nr. 5, bei der größere Mengen von Bindemittel und Plastifizierungsmittel verwendet wurden, um die Formbarkeit zu verbessern, zeigte einen schlechten Schichtzusammenhalt zwischen der gebrannten porösen Platte und der gebrannten Festelektrolytplatte. Ferner zeigte die Probe Nr. 6, bei der das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver nicht verwendet wurde und bei der übermäßig große Mengen von Bindemittel und Plastifizierungsmittel verwendet wurden, ein beträchtliches Ausmaß der Verwölbung nach dem Sintern, eine verminderte mechanische Festigkeit und einen schlechten Schichtzusammenhalt. Die Probe Nr. 7, bei der ein Keramikpulver verwendet wurde, dessen Teilchendurchmesser DBET größer als 0,5 µm war, zeigte eine niedrige Porosität der gebrannten porösen Platte und eine niedrige mechanische Festigkeit.

Beispiel 5

Eine grüne ZrO₂-Platte mit einer Dicke von 500 µm wurde aus einer Mischung hergestellt, die aus 100 Masseanteilen Keramikpulver (96 Mol% ZrO₂, 4 Mol% Y₂O₃), 3 Masseanteilen Ton als Sinterhilfsmittel, 12 Masseanteilen Polyvinylbutyralharz als Bindemittel und 5 Masseanteilen Dibutylphthalat als Plastifizierungsmittel bestand.

Die auf diese Weise hergestellte grüne Platte wurde als ungebrannter Festelektrolytkörper (10) verwendet, um einen Sauerstoffmeßfühler herzustellen, wie er in Fig. 1 und 2 gezeigt ist. Auf den entgegengesetzten Hauptoberflächen des ungebrannten Festelektrolytkörpers (10) wurden zwei ungebrannte Elektroden (12, 14) gebildet, indem durch Siebdruck eine elektrisch leitende Paste aufgebracht wurde, die aus 80 Masseanteilen

Platinpulver und 20 Masseteilen eines 4 Mol% Y_2O_3 enthaltenden ZrO_2 -Pulvers bestand. Die aufgebrachte Paste wurde 20 min lang bei 100°C getrocknet.

Auf einer der Hauptoberflächen des ungebrannten Festelektrolytkörpers (10), auf der die ungebrannte Elektrode (12) gebildet worden war, wurde eine grüne Keramikplatte, wie sie in Beispiel 1 hergestellt wurde, gebildet, um die Elektrodenschuttschicht 22 herzustellen. Ferner wurden auf der anderen Oberfläche des ungebrannten Festelektrolytkörpers grüne ZrO_2 -Platten, die dem ungebrannten Festelektrolytkörper (10) ähnlich waren, gebildet, um den Vergleichsgaseinlaß-Abstandshalter 18 und die Dichtungsschicht 20 herzustellen. Die so aufeinandergeschichteten bzw. laminierten ungebrannten Schichten wurden unter Druck und Hitze zusammengepreßt, wodurch eine ungebrannte Schichtstruktur erhalten wurde. Diese Schichtstruktur wurde dann 2 h lang bei 1400°C in der Atmosphäre gebrannt. Auf diese Weise wurde der Sauerstoffmeßfühler (elektrochemisches Element) von Fig. 1 und 2 mit der Elektrodenschuttschicht 22, die eine hohe Haftung an dem Festelektrolytkörper 10 zeigte, hergestellt. Die Schutzschicht 22 hatte eine Dicke von etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ und eine Porosität von 55%. Eine Prüfung ergab, daß der hergestellte Sauerstoffmeßfühler eine hohe Wärmestoßbeständigkeit, eine hohe mechanische Festigkeit und eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit zeigte.

Beispiel 6

Eine grüne ZrO_2 -Platte mit einer Dicke von $500\text{ }\mu\text{m}$ wurde aus ei(96 Mol% ZrO_2 , 4 Mol% Y_2O_3), 14 Masseteilen Polybutylmethacrylat und 3 Masseteilen Dioctylphthalat bestand.

Die auf diese Weise hergestellte grüne Zirkoniumdioxidplatte wurde als ungebrannter Festelektrolytkörper (10) verwendet, auf dem in derselben Weise wie in Beispiel 5 ungebrannte Elektroden (12, 14) gebildet wurden und auf dem unter Verwendung einer grünen Aluminiumoxidplatte, wie sie in Beispiel 2 hergestellt wurde, eine ungebrannte Elektrodenschuttschicht (22) gebildet wurde. Ferner wurden unter Verwendung derselben grünen Zirkoniumdioxidplatten wie für den ungebrannten Festelektrolytkörper (10) ein ungebrannter Abstandshalter (18) und eine ungebrannte Dichtungsschicht (20) gebildet. Die so aufeinandergeschichteten bzw. laminierten ungebrannten Schichten wurden unter Druck und Hitze zusammengepreßt, wodurch eine ungebrannte Schichtstruktur erhalten wurde, die dann 2 h lang bei 1450°C in der Atmosphäre gebrannt wurde. Auf diese Weise wurde ein Sauerstoffmeßfühler mit einer porösen Aluminiumoxid-Elektrodenschuttschicht 22 mit einer Dicke von etwa $800\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Diese Schutzschicht 22 zeigte eine hohe Haftung an dem Festelektrolytkörper 10 und hatte eine Porosität von 40%. Eine Prüfung ergab eine ausgezeichnete Wärmestoßbeständigkeit, mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit.

Beispiel 7

Wie in Beispiel 5 wurde ein Sauerstoffmeßfühler, wie er in Fig. 1 und 2 gezeigt ist, hergestellt, der eine poröse ZrO_2 -Elektrodenschuttschicht 22 mit einer Dicke von etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ und einer Porosität von 55% hatte. Die Schutzschicht 22 wurde aus einer grünen ZrO_2 -Platte mit einer Dicke von $600\text{ }\mu\text{m}$ gemäß Beispiel 1 hergestellt. Der hergestellte Sauerstoffmeßfühler wird als "erfindungsgemäßer Sauerstoffmeßfühler" bezeichnet.

Es wurde ein Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler "A" hergestellt, der eine durch ein Plasmaspritzverfahren gebildete poröse Spinell-Elektrodenschuttschicht 22 hatte. Die Schutzschicht 22 hatte eine Dicke von $100\text{ }\mu\text{m}$ und eine Porosität von 35%. Es wurde ein weiterer Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler "B" hergestellt, der eine poröse ZrO_2 -Elektrodenschuttschicht 22 mit einer Dicke von etwa $120\text{ }\mu\text{m}$ und einer Porosität von 50% hatte. Die ZrO_2 -Elektrodenschuttschicht 22 wurde aus einer grünen Zirkoniumdioxidplatte mit einer Dicke von $150\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt, die als bei Anwendung von Hitze verschwindendes Pulver Theobromin enthielt, dessen Teilchendurchmesser D_{BET} $0,3\text{ }\mu\text{m}$ betrug. Die grüne Zirkoniumdioxidplatte wurde mit einem ungebrannten Festelektrolytkörper gebrannt, wodurch der Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler "B" hergestellt wurde.

Ein weiterer Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler wurde unter Verwendung einer grünen ZrO_2 -Platte hergestellt, die dieselbe Zusammensetzung wie die für den Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler "B" verwendete grüne ZrO_2 -Platte hatte, deren Dicke jedoch $600\text{ }\mu\text{m}$ betrug, wodurch eine poröse Zirkoniumdioxid-Elektrodenschuttschicht 22 mit einer Dicke von etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ und einer Porosität von 50% erhalten wurde. Dieser Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler hatte jedoch den Nachteil, daß zwischen der Meßelektrode 12 und der Schutzschicht 22 eine Trennung eintrat.

Mit dem erfindungsgemäßen Sauerstoffmeßfühler und mit den Vergleichs-Sauerstoffmeßfühlern "A" und "B" wurden die folgenden Prüfungen durchgeführt:

1) Wärmestoßprüfung

Die Proben wurden wiederholten Erhitzungs- und Abkühlungszyklen unter Anwendung eines Brenners unterzogen. Die Proben wurden bei jedem Zyklus auf 1000°C erhitzt und auf 200°C abgekühlt. Nach den Erhitzungs- und Abkühlungszyklen wurden die Proben betrachtet, um festzustellen, ob sich in der Elektrodenschuttschicht 22 Risse gebildet hatten und ob zwischen der Schutzschicht 22 und der Meßelektrode 12 eine Trennung aufgetreten war, und sie wurden hinsichtlich der Zuverlässigkeit unter Anwendung eines Weibull-Verteilungsdiagramms bewertet.

2) Phosphorkorrosionsprüfung

Die Proben wurden einem korrodierend wirkenden Gas, das Phosphor enthielt, ausgesetzt. Im einzelnen wurde Phosphorpentoxidpulver (P_2O_5 -Pulver) auf 300°C erhitzt, um korrodierend wirkendes Phosphorgas

(P-Gas) zu erzeugen. Dieses Phosphorgas wurde den Proben mit einer festgelegten Temperatur (250°C) unter Anwendung eines durch ein Quarzglasrohr hindurchströmenden Trägergasstromes (Luft; 150 ml/min) zugeführt. Die Proben wurden für eine festgelegte Zeit mit dem Phosphorgas in Kontakt gehalten. Das Luftüberschußverhältnis (λ) des Meßgases wurde vor und nach dieser Prüfung mit den als Proben verwendeten Sauerstoffmeßfühlern gemessen. Im einzelnen wurde das Luftüberschußverhältnis des Meßgases sehr langsam (z. B. von 0,95 auf 1,20) verändert, um den Wert des Luftüberschußverhältnisses zu dem Zeitpunkt zu messen, in dem sich die elektromotorische Kraft, die durch die Meßfühler erzeugt wird, plötzlich ändert. Der Betrag der Änderung des Luftüberschußverhältnisses, das gemessen wurde, bevor und nachdem jede Probe dem korrodierend wirkenden Gas ausgesetzt war, wurde erhalten. Die Korrosionsbeständigkeit der Proben nimmt zu, wenn der Betrag der Änderung des gemessenen Luftüberschußverhältnisses abnimmt.

Das Ergebnis der Wärmestoßprüfung ist in Fig. 3 gezeigt, während das Ergebnis der Phosphorkorrosionsprüfung in Fig. 4 gezeigt ist. Man sieht, daß der Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler "A" eine sehr niedrige Wärmestoßbeständigkeit hat und daß der Vergleichs-Sauerstoffmeßfühler "B" eine sehr niedrige Korrosionsbeständigkeit gegen Phosphor (korrodierend wirkendes Gas) hat. Der erfindungsgemäße Sauerstoffmeßfühler hat im Vergleich zu den Vergleichs-Sauerstoffmeßfühlern "A" und "B" sowohl eine beträchtlich verbesserte Wärmestoßbeständigkeit als auch eine beträchtlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit.

Patentansprüche

1. Grüne Keramikplatte, die unter Bildung einer porösen Keramikstruktur gebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung gebildet wird, die hauptsächlich aus einem bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulver, das einen Teilchendurchmesser D_{BET} von mindestens 0,4 μm hat, wobei der Teilchendurchmesser D_{BET} dem Durchmesser einer Kugel entspricht, der auf der Grundlage eines nach dem BET-Verfahren (Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren) gemessenen Wertes der spezifischen Oberfläche errechnet wird, einem Keramikpulver, das einen Teilchendurchmesser D_{BET} von 0,02 bis 0,5 μm hat, und einem Bindemittel besteht.

2. Grüne Keramikplatte, die unter Bildung einer porösen Keramikstruktur gebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung gebildet wird, die hauptsächlich aus einem bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulver, das eine 50-%-Teilchengröße D_L ; 50% von mindestens 0,8 μm hat, wobei die 50-%-Teilchengröße D_L ; 50% durch ein Laserabtastrverfahren bestimmt wird, einem Keramikpulver, das einen Teilchendurchmesser D_{BET} von 0,02 bis 0,5 μm hat, wobei der Teilchendurchmesser D_{BET} dem Durchmesser einer Kugel entspricht, der auf der Grundlage eines nach dem BET-Verfahren (Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren) gemessenen Wertes der spezifischen Oberfläche errechnet wird, und einem Bindemittel besteht.

3. Grüne Keramikplatte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein relatives Porenvolumen von mindestens 5% hat.

4. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Keramikpulver hauptsächlich aus partiell oder vollständig stabilisiertem Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid, Spinell, Cordierit oder Titandioxid besteht.

5. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser D_{BET} des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers mindestens 1 μm beträgt.

6. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die 50-%-Teilchengröße D_L ; 50% des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers mindestens 2 μm beträgt.

7. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser D_{BET} oder die 50-%-Teilchengröße D_L ; 50% des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers nicht mehr als 100 μm beträgt.

8. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das bei Anwendung von Hitze verschwindende Pulver aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Stärke, Zucker, Theobromin, N,N-Diphenylamid, Kohlenstoff und Graphit besteht.

9. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 20 bis 80 Volumen% des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers, bezogen auf die Gesamtmenge des Keramikpulvers und des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers, enthält.

10. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 30 bis 70 Volumen% des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers, bezogen auf die Gesamtmenge des Keramikpulvers und des bei Anwendung von Hitze verschwindenden Pulvers, enthält.

11. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferner ein Plastifizierungsmittel enthält und daß das Bindemittel und das Plastifizierungsmittel in einer Gesamtmenge von 5 bis 40 Masseteilen vorhanden sind.

12. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke von 100 bis 300 μm hat.

13. Grüne Keramikplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein relatives Porenvolumen von 5 bis 50% hat.

14. Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Elements, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

Bildung mindestens einer ungebrannten Elektrode auf einem ungebrannten Festelektrolytkörper;
Aufbringen einer grünen Keramikplatte nach Anspruch 1 oder 2 auf den ungebrannten Festelektrolytkörper, um eine ungebrannte Schutzschicht zu bilden, die mindestens eine der mindestens einen ungebrannten

Elektrode bedeckt; und

Brennen des ungebrannten Festelektrolytkörpers, der mindestens einen ungebrannten Elektrode und der ungebrannten Schutzschicht, wodurch das elektrochemische Element erhalten wird.

15. Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Elements, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

Bildung mindestens einer ungebrannten Elektrode auf einem ungebrannten Festelektrolytkörper;
gemeinsames Brennen der mindestens einen ungebrannten Elektrode und des ungebrannten Festelektrolytkörpers;

Aufbringen einer grünen Keramikplatte nach Anspruch 1 oder 2 auf den gebrannten Festelektrolytkörper, um eine ungebrannte Schutzschicht zu bilden, die mindestens eine der mindestens einen ungebrannten Elektrode bedeckt; und

Brennen der ungebrannten Schutzschicht, wodurch das elektrochemische Element erhalten wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines elektrochemischen Elements, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

Bildung mindestens einer ungebrannten Elektrode auf einem gebrannten Festelektrolytkörper;
Aufbringen einer grünen Keramikplatte nach Anspruch 1 oder 2 auf den gebrannten Festelektrolytkörper, um eine ungebrannte Schutzschicht zu bilden, die mindestens eine der mindestens einen ungebrannten Elektrode bedeckt; und

gemeinsames Brennen der mindestens einen ungebrannten Elektrode und der ungebrannten Schutzschicht, wodurch das elektrochemische Element erhalten wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

Fig. 1

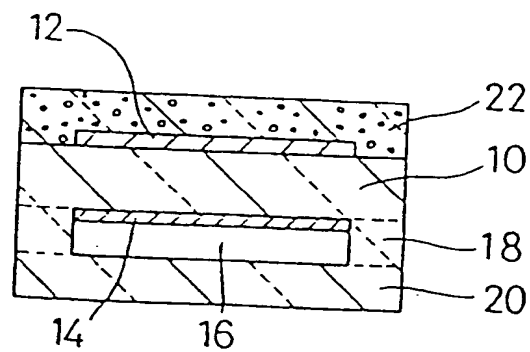
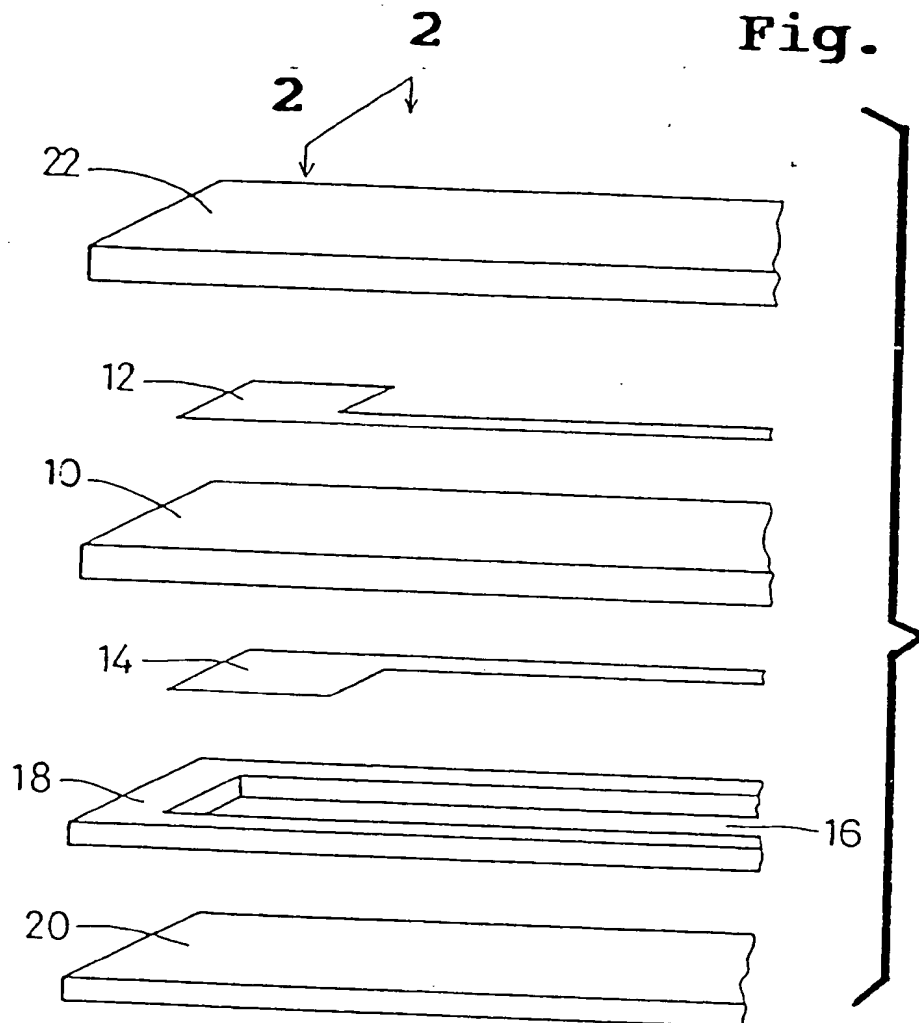


Fig. 2

Fig. 3

